

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-316353

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/20			C 0 9 B 67/20	L
C 0 8 K 3/00	K A A		C 0 8 K 3/00	K A A
C 0 8 L 101/00			C 0 8 L 101/00	
C 0 9 C 3/10	P B W		C 0 9 C 3/10	P B W

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-136465

(22) 出願日 平成8年(1996)5月30日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 齊藤 直人

千葉県四街道市美しが丘3-8-6 パー  
ディタウン6-A-202

(72) 発明者 浅田 匡彦

千葉県佐倉市大崎台3-4-5-4-201

(72) 発明者 鷹尾 長幸

茨城県竜ヶ崎市松ヶ丘3-8-19

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 水性顔料分散体の製造方法、および該水性顔料分散体を含有する水性着色剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 光沢、発色性、着色力を高度に発揮するに充分な程度に微分散され、しかも、貯蔵安定性に優れ、耐水性、耐久性、堅牢性にも優れた被膜を形成し得る水性顔料分散体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 酸性化合物を用いて中和された特定量のアミノ基を有する樹脂でもって微分散された顔料の水性分散体を、塩基性化合物を用いてpHを中性またはアルカリ性にして樹脂を疎水性化することによって樹脂を顔料に強く固着し、次いで、再度酸性化合物を用いてアミノ基を中和して水に再分散させることにより得られる顔料の水性分散体の製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂固形分 100 グラム当たりのアミノ基の割合が 20～350 ミリ・モルの範囲にある樹脂

(A) および顔料 (B) からなる含水ケーキ (C) を、酸性化合物 (D1) を用いて樹脂 (A) 中のアミノ基の一部またはすべてを中和することにより、水性媒体中に樹脂 (A) および顔料 (B) を分散させることを特徴とする体積平均粒子径が 10～500 nm の範囲にある水性顔料分散体の製造方法。

【請求項 2】 含水ケーキ (C) が、(1) 樹脂固形分 100 グラム当たりのアミノ基の割合が 20～350 ミリ・モルの範囲にある樹脂 (A) と顔料 (B) とを、有機溶剤媒体中で混練する工程 (1a)、(2) 酸性化合物 (D2) を用いて樹脂 (A) 中のアミノ基の一部またはすべてを中和して水性媒体中に樹脂 (A) 及び顔料 (B) の混練物を分散させる工程 (2) および (3) 塩基性化合物 (E) を用いて pH を中性またはアルカリ性とすることによって樹脂を析出させて顔料に固着する工程 (3)、からなる製法によって得られる含水ケーキである請求項 1 記載の水性顔料分散体の製造方法。

【請求項 3】 含水ケーキ (C) が、(1) 樹脂固形分 100 グラム当たりのアミノ基の割合が 20～350 ミリ・モルの範囲にある樹脂 (A) のアミノ基の一部またはすべてを酸性化合物 (D2) を用いて中和した樹脂 (a) と顔料 (B) とを、水性媒体中で混合または混練する工程 (1b) および (2) 塩基性化合物 (E) を用いて pH を中性またはアルカリ性とすることによって樹脂を析出させて顔料に固着する工程 (3) からなる製法によって得られる含水ケーキである請求項 1 記載の水性顔料分散体の製造方法。

【請求項 4】 樹脂 (A) がビニル系共重合体である請求項 1、2 または 3 記載の水性顔料分散体の製造方法。

【請求項 5】 数平均分子量が 5,000～20,000 の範囲にあるビニル系共重合体を使用する請求項 4 記載の水性顔料分散体の製造方法。

【請求項 6】 樹脂 (A) が、ポリウレタン樹脂である請求項 1、2 または 3 記載の水性顔料分散体の製造方法。

【請求項 7】 樹脂 (A) が、水酸基を有する樹脂である請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の水性顔料分散体の製造方法。

【請求項 8】 顔料 (B) が、有機顔料の水性スラリーまたはプレスケーキである請求項 3 記載の水性顔料分散体の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1 から 8 のいずれかに記載の製造方法によって製造された水性顔料分散体を含有する水性着色剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性塗料、水性イ

ンキ、捺染剤、カラーフィルター、ジェットインキ、ラートナーの如き着色剤組成物に有用な水性顔料分散体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 公害防止や労働衛生の面から、塗料、インキの如き着色剤を使用する業界では水性化指向が強い。

【0003】 水性着色剤に使用される顔料を水性媒体中に分散させるには、界面活性剤や水溶性樹脂を使用して粉末顔料を分散する方法が一般的であり、現在でも広く行われている。しかしながら、界面活性剤を用いて分散された顔料を含有する塗料は、得られる被膜の耐水性が極めて悪く、限られた用途にしか使用できない、という問題点がある。また、水溶性樹脂を含有する水性媒体中に顔料を分散させるには、概して、有機溶剤媒体中に顔料を分散させる場合よりも困難であり、顔料を高度なレベルで微細に分散し、かつ、その状態を安定に保つことは難しい。

【0004】 一方、水溶性樹脂を用いて顔料を単に分散させた場合、顔料と樹脂との結合が吸着という弱い結合のみによるものであり、たとえ、製造直後において、微細に分散されていたものであっても、顔料が経時的に凝集するので、貯蔵安定性は良くない、という問題点がある。

【0005】 これらの問題点を解決する方法として、特開昭 52-103421 号 (特公昭 57-11340 号) 公報には、アミノ基含有アクリル樹脂を、酸性水溶液中で顔料を混合した後、アルカリ性とすることによって、酸可溶アクリル樹脂で被覆された粉末または固形顔料を得る方法が開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この方法では、塩析後に粉末化あるいは固形化されるため、その過程で、顔料が少なからず凝集してしまい、水性塗料や水性インキに使用する際には、再び混練という手間の掛かる工程が必要となる、という問題点を有していた。また、これらの方法で得られる粉末または固形顔料は、未処理の粉末顔料よりも易分散性であるとはいえ、一度粉末化あるいは固形化した顔料でもって、水性着色剤において高度な発色性や着色力を発揮する程度に微分散するには、かなりの労力を要する、という問題点を有していた。

【0007】 さらに、水性被覆剤で使用する被膜形成性樹脂は、被膜の強靱性などの物理的性質や、耐水性などの耐久性が重要であるため、ある程度以上の分子量が必要であり、また、得られた被膜の耐水性を低下させないために、カルボキシル基などの親水性基や顔料分散に有効な各種官能基の割合も少なく設計されることが多い。従って、このようなレベルに設計された水性の被膜形成性樹脂を使用して、高度なレベルで顔料を微分散するこ

とは極めて困難であった。

【0008】このように、従来技術に従う限り、顔料の微分散と、被塗物の耐水性などの耐久性とを高度なレベルで両立できる水性顔料分散体を得ることはできなかった。

【0009】本発明が解決しようとする課題は、上述した従来技術では達し得ない、微細に分散され、貯蔵安定性がよく、しかも、耐水性、耐久性および堅牢性に優れた被膜を形成し得る水性顔料分散体の製造方法を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、酸性化合物を用いて中和された特定量のアミノ基を有する樹脂と共に微分散された顔料の水性分散体を、塩基性化合物を用いてpHを中性またはアルカリ性にして樹脂を疎水性化することによって樹脂を顔料に強く固着し（以下、この工程を「塩基析」と称する。）、次いで、必要に応じて、濾過および水洗後、再度酸性化合物を用いてアミノ基を中和して水に再分散させることによって、光沢、発色性、着色力を高度に発揮するに充分な程度に微分散され、しかも、耐水性および貯蔵安定性に優れた水性顔料分散体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は上記課題を解決するために、樹脂固形分100グラム当たりのアミノ基の割合が20～350ミリ・モルの範囲にある樹脂（A）および顔料（B）からなる含水ケーキ（C）を、酸性化合物（D1）を用いて樹脂（A）中のアミノ基の一部またはすべてを中和することにより、水性媒体中に樹脂（A）および顔料（B）を分散させることを特徴とする体積平均粒子径が10～500nmの範囲にある水性顔料分散体の製造方法を提供する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法は、基本的には次の製造工程からなる。

（1）樹脂固形分100グラム当たりのアミノ基の割合が20～350ミリ・モルの範囲にある樹脂と顔料とを混合または混練する工程、（2）工程（1）で得た混合物または混練物を酸性水性媒体中に分散する工程、

（3）工程（2）で得た分散体のpHを中性またはアルカリ性とすることによって樹脂を疎水化し、樹脂を顔料に強く固着する工程、（4）工程（3）で得た樹脂が固着した顔料を、必要に応じて、濾過および水洗を行う工程、（5）工程（3）または（4）で得た樹脂が固着した顔料を、酸性化合物を用いて樹脂のアミノ基を中和して、水性媒体中に再分散する工程。

【0013】本発明の製造方法において使用する樹脂（A）は、アミノ基を有する樹脂であって、樹脂固形分100グラム当たりのアミノ基の割合が20～350ミリ・モルの範囲にある樹脂であれば、特に制限なく使用

できる。そのような樹脂としては、例えば、アミノ基を有するビニル系共重合体、アミノ基を有するポリエステル樹脂、アミノ基を有するポリウレタン樹脂、アミノ基を有するエポキシ樹脂、アミノ基を有するロジン変性樹脂などが挙げられる。これらの中でも、アミノ基の導入の容易さ、被膜の強靱性などの面から、アミノ基を有するビニル系共重合体、アミノ基を有するポリエステル樹脂およびアミノ基を有するポリウレタン樹脂が好ましい。

10 【0014】アミノ基を有するビニル系共重合体としては、例えば、アミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル樹脂、アミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステルスチレン共重合体樹脂、アミノ基を有するスチレン（無水）マレイン酸共重合体樹脂、アミノ基を有する含フッ素ビニル系共重合体樹脂などが挙げられる。また、アミノ基を有するポリエステル樹脂としては、例えば、アミノ基を有する飽和ポリエステル樹脂、アミノ基を有する不飽和ポリエステル樹脂、アミノ基を有するアルキド樹脂などが挙げられる。

20 【0015】アミノ基を有するビニル系共重合体は、アミノ基を有する重合性モノマー及び必要に応じてその他の重合性ビニルモノマーを含有する重合性モノマー組成物を共重合する方法によって容易に製造することができる。

【0016】アミノ基を有する重合性モノマーとしては、例えば、アミノメチル（メタ）アクリレート、アミノエチル（メタ）アクリレート、の如き第一級アミノ基を有する重合性モノマー；モノメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、モノエチルアミノメチル（メタ）アクリレート、モノ-n-プロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、モノ-tert-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレートの如き第二級アミノ基を有する重合性モノマー；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジ-n-プロピルアミノエチル（メタ）アクリレートの如き第三級アミノ基を有する重合性モノマーなどが挙げられる。これらの中でも第三級アミノ基を有する重合性モノマーが好ましい。

30 【0017】アミノ基を有する重合性ビニルモノマー以外の重合性ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンの如き芳香族ビニルモノマー類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ブトキシメチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）

アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートの如き（メタ）アクリル酸エステル類；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、パーサチック酸ビニル、プロピオン酸ビニルの如きビニルエステル類；（メタ）アクリロニトリルの如き重合性ニトリル類；フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンまたはクロロトリフルオロエチレンの如きフッ素原子を有するビニルモノマー類；2-（2'-ヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-（2-メタクリロイルオキシエトキシ）ベンゾフェノン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルメタクリレートの如き紫外線吸収性または酸化防止性を有するモノマー類；N-ビニルピロリドン、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドの如きN-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミド類などの官能基含有モノマー類；2-ホスホオキシエチル（メタ）アクリレート、4-ホスホオキシブチル（メタ）アクリレートの如き燐酸基含有モノマー類；（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基を含有するモノマー類；分子末端に重合性不飽和基を1個有するマクロモノマー類などが挙げられる。

【0018】重合性ビニルモノマー組成物の重合方法としては、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、溶液重合など公知の各種重合方法が利用できるが、溶液重合が簡便なので好ましい。重合開始剤としては、公知の過酸化化合物やアゾ系化合物が使用できる。

【0019】アミノ基を有するポリエステル樹脂は、第三級アミノ基と水酸基とを有する化合物を、その他のジオール類、ポリオール類と共に、カルボキシル基含有化合物と、熔融法、溶剤法などの公知の方法によって脱水縮合反応を行なうことによって容易に製造することができる。

【0020】ポリエステル樹脂は、一塩基酸、二塩基酸、多塩基酸の如きカルボキシル基を有する化合物と、ジオール、ポリオールの如き水酸基を有する化合物とを適宜選択して脱水縮合させて得られるものであり、さらに、油脂類または脂肪酸類を使用したものがアルキド樹脂となる。

【0021】第三級アミノ基と水酸基とを有する化合物としては、例えば、トリエタノールアミン、2, 2'-メチルアミノジエタノール、ジメチルエタノールアミンの如きアミノ基含有アルコール類が挙げられる。

【0022】水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、

2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 5-ペンタンジオール、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの如きポリオール類；「カージュラ E-10」（シェル化学工業株式会社製の合成脂肪酸のグリシジルエステル）などのモノグリシジル化合物類、分子片末端に水酸基を2個有するマクロモノマー類などが挙げられる。

【0023】二塩基酸または多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、（無水）コハク酸、セバシン酸、ダイマー酸、（無水）マレイン酸、（無水）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、（無水）トリメリット酸、（無水）ピロメリット酸などが挙げられる。

【0024】二塩基酸または多塩基酸以外に使用可能なカルボキシル基を有する化合物としては、例えば、テレフタル酸ジメチルの如き酸の低級アルキルエステル類；安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、ロジン、水添ロジンの如き一塩基酸類；脂肪酸および油脂類；分子末端に1または2個のカルボキシル基を有するマクロモノマー類；5-ソジウムスルフォイソフタル酸およびそのジメチルエステル類などが挙げられる。

【0025】また、ポリエステル樹脂を合成する際に、ひまし油、12-ヒドロキステアリン酸などの水酸基含有脂肪酸または油脂類；ジメチロールプロピオン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、ε-カプロラク톤の如きカルボキシル基と水酸基とを有する化合物なども使用できる。

【0026】さらに、二塩基酸の一部をジイソシアネート化合物に代えることもできる。

【0027】アミノ基を有するポリエステル樹脂として、アミノ基を有する重合性モノマーをポリエステル樹脂にグラフトした変性ポリエステル樹脂を使用することもできる。

【0028】第三級アミノ基を有するポリウレタンは、トリエタノールアミン、2, 2'-メチルアミノジエタノール、ジメチルエタノールアミン等の如き第三級アミノ基および水酸基とを有する化合物を含有するポリオール成分とポリイソシアネート成分とを反応させることにより、容易に製造することができる。

【0029】ポリオール成分としては、ポリエステルの

10

20

30

40

50

製造方法において掲げたジオール成分のほか、必要に応じて、3官能以上のポリオール化合物を使用することもできる。

【0030】ポリイソシアネート成分としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添メタキシリレンジイソシアネート、粗製4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如きジイソシアネート化合物；ポリメチレンポリフェニルイソシアネートの如きポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

【0031】ポリウレタン樹脂の製造は、常法に従えばよい。例えば、イソシアネート基と反応しない不活性な有機溶剤溶液中で、室温または40～100℃程度の温度で付加反応を行うのが好ましい。その際、ジブチル錫ジラウレート等の公知の触媒を使用しても良い。

【0032】ポリウレタン樹脂を製造する際の反応系には、ジアミン、ポリアミン、ジヒドラジド化合物などの公知の鎖伸長剤も溶剤系で使用できる。

【0033】本発明で使用するアミノ基を有する樹脂(A)中のアミノ基の割合は、樹脂固形分100グラム当たり20～350ミリ・モルの範囲が好ましく、40～250ミリ・モルの範囲がより好ましい。本発明で使用するアミノ基を有する樹脂(A)の樹脂固形分100グラム当たりのアミノ基の割合が、350ミリ・モル/樹脂固形分100グラムを越えると、親水性が高くなり過ぎるため、被塗物の耐水性が著しく低下する傾向にあり、また、アミノ基を有する樹脂(A)の樹脂固形分100グラム当たりのアミノ基の割合が、20ミリ・モルよりも低いと、中和後の水への再分散性が低下する傾向にあるので、好ましくない。

【0034】本発明の製造方法で使用するアミノ基を有する樹脂(A)は、アミノ基に加えて、水酸基を有するものが、より好ましい。樹脂(A)に結合した水酸基は、焼き付け塗料、焼き付けインキ、捺染剤などに使用するとき、硬化剤と反応して、より強固な膜を形成することができる。

【0035】アミノ基および水酸基を有するビニル系共重合体は、アミノ基を有するビニル系共重合体を製造する際に使用した重合性モノマーと水酸基を有する重合性モノマーとを共重合する方法により、容易に製造することができる。

【0036】水酸基を有する重合性モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒ

ドロキシブチル(メタ)アクリレートの如き水酸基を有するアルキル(メタ)アクリレート；「ブラクセル FM-2」、「ブラクセル FA-2」(ダイセル化学工業株式会社製)に代表されるラクトン化合物を付加した(メタ)アクリルモノマー類；ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートモノマー類；ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートモノマー類；ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルの如き水酸基を有するアルキルビニルエーテル等が挙げられる。

【0037】アミノ基および水酸基を有するポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂の脱水縮合反応において、公知の方法に従って、水酸基が残存するように反応すればよい。残存する水酸基は、ジオール化合物、ポリオール化合物またはカルボン酸ポリオール化合物などに由来する未反応基である。

【0038】本発明の製造方法で使用するアミノ基を有するビニル系共重合体およびポリウレタン樹脂は、数平均分子量が5,000～20,000の範囲にあるものが好ましい。数平均分子量が5,000よりも小さい場合、得られた水性顔料分散体を被覆剤に使用した時に、被膜が脆くなる傾向にあるので好ましくない。また、数平均分子量が、20,000よりも大きい場合、微細な水性顔料分散体を得にくくなる傾向にあるので好ましくない。

【0039】本発明の製造方法で使用するポリエステル樹脂は、そのほとんどが分岐型であるので、線状のビニル系共重合体などの場合とは異なり、数平均分子量が小さい場合であっても重量平均分子量が大きいので、被膜として充分なる強靱性を有する。従って、当該ポリエステル樹脂は、数平均分子量が1,000～20,000の範囲にあるものが好ましく、重量平均分子量では、5,000～100,000の範囲にあるものが好ましい。

【0040】本発明の製造方法で使用する顔料としては、無機顔料や体質顔料も使用できるが、カーボンブラックおよび有機顔料が特に好ましい。有機顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、パーマネントレッド、アントラキノン、ベリノン、ジオキサジン、ベリレン、キナクリドン、アゾ系金属錯体、メチン系金属錯体、チオインジゴ、イソインドリノン、スレンブルー、ジアミノアンスラキノリルなどが挙げられる。本発明の製造方法で使用する顔料は、粉末および固形化されたものであってもよく、また、水性スラリーやプレスケーキといった水に分散した状態の顔料であってもよい。

【0041】アミノ基を有する樹脂(A)と顔料とを混合または混練する工程では、次の2方法が適当である。

(1)有機溶剤媒体中で樹脂(A)と顔料とを混練した後、水性媒体中に分散する方法。

10

20

30

40

50

(2) 樹脂 (A) の水性媒体中で顔料を混合または混練する方法。

【0042】上記(1)の方法では、まず、顔料と、アミノ基を有する樹脂 (A) の有機溶剤溶液とを、ボールミル、サンドミル、コロイドミルなどの公知の分散機を使用して微細に分散する。次に、有機溶剤媒体中に分散させた顔料およびアミノ基を有する樹脂 (A) から成る分散体を、樹脂 (A) のアミノ基を酸性化合物 (D2) を用いて中和し、樹脂 (A) を親水性化して水に分散させる。

【0043】この時、使用される有機溶剤は、一般に使用されるものはすべて使用できるが、樹脂に対する溶解性が良く、樹脂の合成上も問題がないもの、蒸気圧が水より高く、脱溶剤し易いもの、さらに、水と混和性のあるものが好ましい。そのような溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、酢酸エチル、テトラヒドロフランなどが特に好ましい。水との混和性は低いが、メチルイソプロピルケトン、メチルー*n*-プロピルケトン、酢酸イソプロピル、酢酸*n*-プロピル、塩化メチレン、ベンゼンなども使用できる。

【0044】水への分散方法には、次のような方法が適当である。

(a) アミノ基を有する樹脂 (A) および顔料から成る分散体を酸性化合物を用いて中和した後、水を滴下する。

(b) 酸性化合物を用いて中和したアミノ基を有する樹脂 (A) および顔料から成る分散体に、水を滴下する。

(c) アミノ基を有する樹脂 (A) および顔料から成る分散体に、酸性化合物を含有する水を滴下する。

(d) アミノ基を有する樹脂 (A) および顔料から成る分散体を酸性化合物でもって中和し、水媒体中に添加する。

(e) 酸性化合物を用いて中和したアミノ基を有する樹脂 (A) および顔料から成る分散体を水媒体中に添加する。

(f) アミノ基を有する樹脂 (A) および顔料から成る分散体を、酸性化合物を含有する水媒体中に添加する。

【0045】水に分散する時には、通常の低シェアーでの攪拌、ホモジナイザーなどでの高シェアー攪拌、あるいは、超音波などを使用して行ってもよい。また、水性媒体への分散を補助する目的でもって、界面活性剤や保護コロイドなどを、被膜の耐水性を著しく低下させない範囲で併用することもできる。

【0046】酸性化合物 (D2) としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸の如き無機酸類；蟻酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸の如き有機酸類などが挙げられる。

【0047】上記(2)の方法では、まず、樹脂 (A) のアミノ基を、前記した酸性化合物 (D2) を用いて中和し、水性媒体中で顔料と混合または混練する。この

時、水に溶解または分散した樹脂が、有機溶剤を含有していても差し支えないし、脱溶剤を行って実質的に水のみのものであってもよい。顔料は、粉末顔料、水性スラリー、プレスケーキのいずれも使用できる。水性媒体中で分散する場合においては、顔料は、製造工程を簡略化するために、および、顔料粒子の2次凝集の少ない、水性スラリーまたはプレスケーキを使用することは好ましい。混練方法、有機溶剤、酸性化合物 (D2) は、有機溶剤媒体中での分散の場合と同じ方法、同じ材料で可能である。

【0048】有機溶剤系、水性系いずれの混練の場合であっても、顔料の分散を補助する目的のために、顔料分散剤や湿潤剤を被膜の耐水性を低下させない範囲で使用することもできる。

【0049】また、顔料を混練する際、あるいは、混練後であって塩基析をする前に、顔料以外の物質、例えば、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、被覆剤バインダーの硬化触媒、防錆剤、香料、薬剤などを添加することもできる。

【0050】アミノ基を有する樹脂 (A) と顔料との割合は、顔料100重量部に対して、樹脂 (A) の固形分で1~200重量部の範囲が好ましく、5~100重量部の範囲が特に好ましい。樹脂 (A) の使用量が1重量部よりも少ない場合、顔料を充分微細に分散しにくくなる傾向にあり、また、200重量部よりも多い場合、分散体中の顔料の割合が少なくなり、水性顔料分散体を被覆剤などに使用した時に、配合設計上の余裕がなくなる傾向にあるので、好ましくない。

【0051】水性媒体中に微分散された顔料に樹脂を強く固着化する目的で行われる塩基析は、酸性化合物 (D2) によって中和されたアミノ基を、塩基性化合物 (E) を加えてpHを中性またはアルカリ性とすることによって、樹脂を疎水性化する方法である。

【0052】塩基析に使用する塩基性化合物 (E) としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの如き無機塩基；アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、モルホリンの如き有機アミンなどが挙げられる。

【0053】塩基析時のpHは8~11の範囲が好ましい。また、塩基析を行う前に、系に存在する有機溶剤を減圧蒸留などの方法を用いて予め除いておくことが好ましい。

【0054】塩基析後、必要に応じて濾過および水洗を行って、分散顔料の含水ケーキ (C) を得る。濾過方法としては、吸引濾過、加圧濾過、遠心分離など公知の方法が採用できる。

【0055】この含水ケーキ (C) は、乾燥させることなく、含水した状態のまま酸性化合物 (D1) を用いてアミノ基を再中和することによって、顔料粒子が凝集

することなく、微細な状態を保持したままで、水性媒体中に再分散する。

【0056】酸性化合物(D1)としては、例えば、塩酸、硫酸、磷酸、硝酸の如き無機酸類；蟻酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸の如き有機酸類などが挙げられる。

【0057】このようにして得られる水性顔料分散体は、体積平均粒子径が10～500nmの範囲にあるものが好ましい。体積平均粒子径が500nmよりも大きい場合、被膜の光沢、発色性、着色力に優れたものが得難くなる傾向にあるので好ましくなく、また、体積平均粒子系が10nmよりも小さいものを得ることは非常に困難で現実的ではない。

【0058】このようにして得られる水性顔料分散体は、水性塗料、水性インキ、捺染剤などに配合して使用される。

【0059】

【実施例】以下、実施例および比較例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において、「部」および「%」は、特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。また、以下の実施例および比較例における分子量は、GPC（ゲルパーミッションクロマトグラフィー）により測定したものであり、体積平均粒子径は、「UPA-150」（日揮装社製のレーザードップラー式粒度分布計）により測定したものである。

【0060】＜合成例1＞（ビニル系共重合体の合成）  
滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置および還流冷却管を備えた容量3リットルの四つ口フラスコに、メチルエチルケトン1,000部を仕込み、液温を78℃まで昇温させた後、n-ブチルメタクリレート612部、n-ブチルアクリレート42部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート150部、ジメチルアミノエチルメタクリレート196部およびtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート80部から成る混合液を4時間掛けて滴下した。更に、同温度で8時間反応を続けた。反応混合物を室温まで放冷した後、不揮発分が50%となるまでメチルエチルケトンを加えて希釈して、樹脂固形分100グラム当たりのアミノ基の割合が125ミリ・モルで、数平均分子量が6,000の樹脂溶液Aを得た。

【0061】＜合成例2＞（低アミノ基量のビニル系共重合体の合成）

滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置および還流冷却管を備えた容量3リットルの四つ口フラスコに、メチルエチルケトン1,000部を仕込み、液温を78℃まで昇温させた後、メチルメタクリレート460部、エチルアクリレート340部、2-ヒドロキシエチルアクリレート150部、ジメチルアミノエチルメタクリレート50部およびターシャリブチルパーオキシ-2-エ

チルヘキサノエート80部から成る混合液を4時間掛けて滴下した。更に、同温度で8時間反応を続けた。反応混合物を室温まで放冷した後、不揮発分が50%となるまでメチルエチルケトンを加えて希釈して、樹脂固形分100グラム当たりのアミノ基の割合が18ミリ・モルで、数平均分子量が5,900の樹脂溶液Bを得た。

【0062】＜合成例3＞（高アミノ基量のビニル系共重合体の合成）

滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置および還流冷却管を備えた容量3リットルの四つ口フラスコに、メチルエチルケトン1,000部を仕込み、液温を78℃まで昇温させた後、n-ブチルメタクリレート150部、n-ブチルアクリレート72部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート150部、ジメチルアミノエチルアクリレート628部およびターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート80部から成る混合液を滴下した。更に、同温度で8時間反応を続けた。反応混合物を室温まで放冷した後、不揮発分が50%となるまでメチルエチルケトンを加えて希釈して、樹脂固形分100グラム当たりのアミノ基の割合が400ミリ・モルで、数平均分子量が6,000の樹脂溶液Cを得た。

【0063】＜合成例4＞（ポリウレタン樹脂の合成）  
温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置および還流冷却管を備えた容量3リットルの四つ口フラスコに、メチルエチルケトン1000部、2,2'-メチルアミノジエタノール119部、「ブラクセル 212」（ダイセル化学工業株式会社製のポリラクトンジオール）625部およびイソホロンジイソシアネート444部を仕込み、78℃で2時間反応させた後、ジブチル錫ジラウレート0.1部を加えて、更に同温度にて4時間反応させた。反応混合物を30℃まで冷却した後、エチレンジアミン5.8部をメチルエチルケトン118部に溶解した溶液を仕込んで、1時間反応させて、樹脂固形分100グラム当たりのアミノ基の割合が44ミリ・モルであり、数平均分子量が12,000である樹脂溶液Dを得た。

【0064】（顔料の水性分散体の調製例）

＜実施例1＞

（1）顔料混練工程

合成例1で得た樹脂溶液A中のアミノ基を有する樹脂を、塩酸を用いて100%中和した。容量250mlのガラスビンに、中和した樹脂を固形分換算で8部および「ファストーゲン・スーパー・マルーン（Fastogen Super Maroon）PSK」（以下、PSKと略称する。）の粉末8部を加え、イオン交換水を加えて総量が60部となるようにした後、平均径が1.5mmのガラスビーズ40gを加えた後、ペイントシェーカーを用いて2時間混練を行った。混練終了後、ガラスビーズを濾過して除いて、酸性化合物で中和されたアミノ基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。

【0065】（2）塩基析

酸性化合物で中和されたアミノ基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものに水を加えて倍に希釈した後、ディスパーで攪拌しながら、樹脂が不溶化して顔料に固着するまでトリエチルアミンを加えた。この時のpHは9~10であった。

# 【0066】(3) 濾過および水洗

樹脂が固着した顔料を含有する水性媒体を吸引濾過し、残渣を洗液のpHが8を下回るようになるまで水洗して、含水ケーキを得た。

【0067】(4) 中和、および、水性媒体への再分散  
含水ケーキに、含水ケーキが流動するようになるまで水を加えた後、ディスパーで攪拌しながら、分散体のpHが4.5~6.5になるまで乳酸の10%水溶液を加えた。更に、1時間攪拌を続けた後、水を加えて、不揮発分が20%になるように調整して、水性顔料分散体(A-1)を得た。

【0068】<実施例2>実施例1において、顔料混練工程を以下の通りとした以外は、実施例1と同様にして水性顔料分散体(A-2)を得た。

# 【0069】(1) 顔料混練工程

合成例1で得た樹脂溶液A中のアミノ基を有する樹脂を、塩酸を用いて100%中和した。容量250mlのガラスビンに、中和した樹脂を固形分換算で8部およびPSKのスラリー(顔料分=16%)を固形分換算で8部を加え、イオン交換水を加えて総量が67部となるようにした後、平均粒径が1.5mmのガラスビーズ40gを加えた後、ペイントシェーカーを用いて2時間混練を行った。混練終了後、ガラスビーズを濾過して除いて、酸基で中和されたアミノ基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。

【0070】<比較例1>実施例1において、塩基析を行わずに減圧によって脱溶剤を行った後、水を加えて、不揮発分が20%になるように調整して、水性顔料分散体(a-1)を得た。

【0071】<比較例2>実施例1で得た水性顔料分散体を凍結乾燥させて、粉末化顔料(a-2)を得た。

【0072】<比較例3>実施例1において、合成例1で得た樹脂溶液Aに代えて合成例2で得た樹脂溶液Bを用いた以外は、実施例1と同様にして水性顔料分散体(b-1)を得た。

【0073】<比較例4>実施例1において、合成例1で得た樹脂溶液Aに代えて合成例3で得た樹脂溶液Cを用いた以外は、実施例1と同様にして水性顔料分散体(c-1)を得た。

【0074】<実施例3>実施例1において、合成例1で得た樹脂溶液Aに代えて合成例4で得た樹脂溶液Dを使用し、PSKに代えて、「ファストージェン・ブルー(Fastogen Blue) FGF」(以下、FGFと略称する。)を用いた以外は、実施例1と同様にして水性顔料分散体(D-1)を得た。

【0075】<比較例5>実施例3において、塩基析を行わずに減圧によって脱溶剤を行った後、水を加えて、不揮発分が20%になるように調整して、水性顔料分散体(d-1)を得た。

【0076】(アクリル樹脂エマルジョン塗料化の実施例および比較例)

<実施例4、5>「ボンコート(VONCOAT) SFC-55」(大日本インキ化学工業株式会社製の水溶塗料用アクリル樹脂エマルジョン;不揮発分=40%)を固形分換算で40部と、実施例1または2で得た顔料の水性分散体(不揮発分=20%)を固形分換算で20部とをディスパーを用いて混合し、水を加えて希釈して不揮発分が30%の水性アクリル樹脂エマルジョン塗料を各々調製した。

【0077】このようにして得た塗料を、「BT-144処理鋼板」(日本パーカーライジング社製の磷酸亜鉛処理鋼板)上に、乾燥後の膜厚が $20 \pm 2 \mu\text{m}$ となるようにバーコーターを用いて塗装し、10分間放置した後、60℃にて20分間乾燥させて、実施例の試験片を作製した。

【0078】また、各塗料を、コロナ放電処理PETフィルム上に乾燥後の膜厚が $10 \pm 1 \mu\text{m}$ となるように、バーコーターを用いて塗装し、10分放置した後、60℃にて20分間乾燥させて、実施例の試験片を作製した。

【0079】<比較例6、7、8>実施例4において、実施例1で得た水性顔料分散体に代えて、比較例1、3または4で得た各水性顔料分散体を使用した以外は、実施例4と同様にして、水性アクリル樹脂エマルジョン塗料を各々調製した。

【0080】実施例4と同様にして、「BT-144処理鋼板」上およびコロナ放電処理PETフィルム上に、各比較例で得た塗料を塗装して比較例の試験片を作成した。

【0081】<比較例9>比較例2で得た粉末化顔料(a-2)は、ディスパーによる単なる攪拌のみでは分散できなかったため、以下のような手法で塗料化を行った。

【0082】「ボンコート(VONCOAT) SFC-55」98部(固形分=39.2部)、粉末化分散顔料(a-2)28部(顔料分=14部)を、平均径が1.5mmのガラスビーズ80部と共にペイントシェーカーを用いて4時間混練し、次いで、水性顔料分散体を使用した場合と同じ組成になるように水を配合して比較例9の塗料を作製した。

【0083】実施例4と同様にして、「BT-144処理鋼板」上およびコロナ放電処理PETフィルム上に、比較例9で得た塗料を塗装して比較例の試験片を作成した。

【0084】(ウレタン系水性インキ化の実施例および



## 比較例)

＜実施例 6＞「ボンディック (VONDIC) 1050B-N S」(大日本インキ化学工業株式会社製の水性ウレタン樹脂、不揮発分=50%)を固形分換算で40部と、実施例 3 で得た顔料の水性分散体(不揮発分=20%)を固形分換算で20部とをディスペーを用いて混合し、水を加えて希釈して不揮発分が30%の水性インキを調製した。

【0085】このインキを、コロナ放電処理PETフィルム上にNo. 7のバーコーターを用いて塗装した後、60℃で1分間乾燥させて実施例の試料を作製した。

【0086】＜比較例 10＞実施例 6 において、実施例 3 で得た水性顔料分散体に代えて、比較例 5 で得た水性顔料分散体を使用した以外は、実施例 6 と同様に、\*

\*不揮発分が30%の比較例の水性インキを調製した。

【0087】実施例 6 と同様に、比較例 10 のインキを、コロナ放電処理PETフィルム上にNo. 7のバーコーターを用いて塗装した後、60℃で1分間乾燥させて比較例の試料を作製した。

## 【0088】＜評価＞

## (1) 体積平均粒子径

各実施例および各比較例で得た水性顔料分散体の調製直後、および、室温で30日放置後の体積平均粒子径を、「UPA-150」(日揮装社製のレーザードップラー式粒度分布計)を用いて測定した。その結果を表1にまとめて示した。

## 【0089】

## 【表1】

	樹 脂		顔 料	水 性 顔 料 分散体	粒子径 (nm)	
	種 類	アミノ基量			直 後	30日後
実施例 1	ア	125	PSK	A-1	180	190
実施例 2	ク	125	PSKスリ-	A-2	155	160
比較例 1	リ	125	PSK	a-1	205	290
比較例 2	ル	125	PSK	a-2	粉 末	-
比較例 3	樹	18	PSK	b-1	250	260
比較例 4	脂	400	PSK	c-1	180	190
実施例 3	ウレタン	44	FGF	D-1	180	180
比較例 5	樹脂	44	FGF	d-1	195	255

【0090】表1の顔料の欄において、PSKは「ファストゲン・スーパー・マルーン (Fastogen Super Maroon) PSK」を、FGFは「ファストゲン・ブルー (Fastogen Blue) FGF」をそれぞれ表わし、樹脂の欄における「アミノ基量」は、樹脂固形分100グラム当たりのアミノ基の割合を「ミリ・モル」単位で表わした数値である。

【0091】表1に示した結果から、本発明の製造方法で得た水性顔料分散体は、製造直後および製造後30日経過後において、粒子径の大きさがほぼ一定であるから分散安定性に優れていることが理解できる。一方、比較例 1 および 5 で得た水性顔料分散体は、塩基析を行っていないので、安定性が良くなく、また、比較例 3 で得た水性顔料分散体は、塩基析を行っているため、安定性に優れているが、樹脂のアミノ基の量が少ないうえに、分散レベルが低く、更に比較例 4 で得た水性顔料分散体は、塩基析を行っているため、安定性に優れているが、樹脂のアミノ基の量が多いために、顔料分散度、安定性は良好であるが、耐水性に劣るものであることが理解できる。

【0092】(2) エマルション塗料における評価

30 実施例 4～6 および比較例 6～10 で得た各塗料について、以下の評価を行った。アクリル樹脂エマルション焼付け塗料の結果を表2に、水性ポリウレタン樹脂の水性インキの結果を表3にまとめて示した。

【0093】・光沢:「BT-144処理鋼板」に塗装したものを、60°鏡面光沢で測定した。

【0094】・発色性:PETフィルムに塗装したものを、目視で判定した。

## 評価基準

◎:色の濃度、隠蔽性が高い。

○:色の濃度、隠蔽性がやや劣る。

△:色の濃度、隠蔽性がかなり劣る。

×:色の濃度、隠蔽性がかなり劣り、鮮鋭性も低い。

【0095】・耐水性:「BT-144処理鋼板」に塗装したものを、温度25℃の水に浸漬し、24時間後にプリスターの発生具合を目視にて判定した。

## 評価基準

◎:全く異常なし。

○:わずかにプリスターの発生が認められた。

△:かなりのプリスターの発生が認められた。

×:試験片の全面にプリスターが発生した。

【0096】

\* \* 【表2】

	顔 分 散 料 体	樹脂中ア ミノ基量	光沢 60°	発色性	耐水性
実施例4	A-1	125	92	○-◎	○-◎
実施例5	A-2	125	94	◎	○-◎
比較例6	a-1 (未塩基析)	125	89	△	○-◎
比較例9	a-2 (塩基析後、粉末化)	125	77	△	○
比較例7	b-1 (低ミノ基量、塩基析)	18	65	△	◎
比較例8	c-1 (高ミノ基量、塩基析)	400	96	◎	×

【0097】

※ ※ 【表3】

	顔 分 散 料 体	樹脂中ア ミノ基量	光沢 60°	発色性	耐水性
実施例6	D-1	44	96	◎	○-◎
比較例10	d-1 (未塩基析)	44	90	△	○-◎

【0098】表2および表3における「樹脂中アミノ基量」は、樹脂固形分100グラム当たりのアミノ基の割合を「ミリ・モル」単位で表わした数値である。

【0099】表2および表3に示した結果から、本発明の製造方法で得た水性顔料分散体を用いた水性塗料および水性インキは、光沢、発色性および耐水性に優れていることが理解できる。

【0100】

【発明の効果】本発明の製造方法によって得られる水性顔料分散体は、貯蔵安定性に優れている。また、本発明の製造方法によって得られる水性顔料分散体は、比較的簡単な攪拌装置によって水性塗料または水性インキを調製することができる。更に、本発明の製造方法によって得られる水性顔料分散体を用いた水性塗料および水性インキは、光沢、発色性および着色力にも優れ、さらに、耐水性にも優れている。

BEST AVAILABLE COPY